



TITLE:

自律系の自由エネルギー変換効率 (非平衡系の物理-非平衡ゆらぎと集団挙動-,研究会報告)

AUTHOR(S):

川口, 喬吾; 佐野, 雅己

CITATION:

川口, 喬吾 ...[et al]. 自律系の自由エネルギー変換効率(非平衡系の物理-非平衡ゆらぎと集団挙動-,研究会報告). 物性研究 2011, 96(1): 139-140

ISSUE DATE:

2011-04-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/169493>

RIGHT:

自律系の自由エネルギー変換効率

東京大学 理学系研究科 物理学専攻 川口 喬吾¹, 佐野 雅己

Introduction

通常の熱力学の枠組みでは、操作を仮定すること、つまりピストンを動かす者や、熱浴を交換する者、Szilard エンジンの場合のようにメモリとエンジン間に情報交換を仲介する者を想定することは、その動作に必要なエネルギーなどを見積もることを忘れない限り、特に問題とはならない。微小系の熱力学を考える際にも、そのような操作として、マクロ系による外場の切り替えなどを想定することができ、その向きの理論やそれを検証する実験は数多く存在する。

ところが、生体内で進む反応などは、こうした外部系による操作など存在しない環境で起こっている。例えば、ATP を 1 分子を作る反応は、F1 モーターが外から仕事をなされて達成されるわけではなく、プロトン勾配の非平衡との共役により自発的に進む。自律的に働く分子機械の設計に向けても、外的操作を想定しない場合の自由エネルギーコストは、重要となるであろう。

本稿では、自律型の自由エネルギー伝達として、化学共役系による非平衡度の受け渡しを議論し、簡単な二状態モデルの場合の効率を定量化する。有限な自由エネルギーを燃料とする自律系の化学エンジンの効率は、1 に遠く及ばないことが示される。

二状態モデルと伝達効率

二状態 (1, 2 とする) 間に自由エネルギー差 $E_1 - E_2 = \Delta E$ があり、詳細釣り合いにある系を考える (一般に N 状態を考えることもできる)。熱平衡状態にある系が、どちらの状態にあるかの確率 $p : 1 - p$ は、 $\Delta E = k_B T \ln \frac{1-p}{p}$ を満たす ($0 < p < 1$)。 T は系の接する熱浴の温度である。

仮に系の状態分布が $q : 1 - q$ へと変化した場合 ($0 < q < 1$)、自由エネルギーは平衡状態に比べ、

$$\begin{aligned} \Delta F &= (q - p)\Delta E - T\Delta S \\ &= k_B T \left[q \ln \frac{q}{p} + (1 - q) \ln \frac{1 - q}{1 - p} \right] = k_B T D(q||p), \end{aligned}$$

だけ高い。 S は Shannon エントロピー。 $D(q||p)$ は Kullback-Leibler distance であり、 $q \neq p$ に対して、常に正である。これは、 $p : 1 - p$ と分布すべき条件の下で、 $q : 1 - q$ と分布する異常さとも言える量である。系はこの非平衡度を利用して、エンジンとして仕事をしたり、他分子との反応に関与することができる。

¹E-mail: kyogok@daisy.phys.s.u-tokyo.ac.jp

この状態分布の変化を実現するために、何らかの仕事源として操作系を仮定するなら、最低 ΔF の仕事をさせる必要がある (熱力学第二法則)。準静的な理想操作であれば、この二状態系に対し、仕事源 = 自由エネルギー源から効率 1 で ΔF を渡すことができる。

化学共役の枠組みでは、操作ではなく、系と非平衡状態にある分子 (外部系) とのカップリングが想定される。反応にともなって 1 分子あたり ΔG の化学ポテンシャルを消費する外部系が、上記二状態系とカップルし、二状態系が新しい平衡状態 $q:1-q$ に達するとすると、 $\Delta G = k_B T \ln \frac{q}{1-q} \frac{1-p}{p}$ となる²。新しい平衡に至るまでに、 $q-p$ だけの分子が消費されたので、外部系では

$$\Delta F_{ex} = (q-p)\Delta G = k_B T [D(q||p) + D(p||q)], \quad (1)$$

だけ自由エネルギー (化学ポテンシャル) が捨てられたことになる。 $D(p||q)$ は $q \neq p$ について常に正であるので、効率 1 の場合に比べてこの分は余計なコストである。

例として、 $\Delta G = 20k_B T$ (細胞内での ATP 加水分解に伴うエネルギー程度、 $T \sim 300K$) の場合の、 ΔF_{ex} 、 ΔF の ΔE 依存性を図 1 に示す。細線は、同様な反応を 2、3、5、10 段に分けて行った場合の化学ポテンシャル消費量である。段数を増やすことで、準静的極限 ΔF に近づいていく。与えられた ΔG を最大限 ΔF に変える際の効率

$$\sigma_g \equiv \max_{\Delta E} \frac{\Delta F}{\Delta G}, \quad (2)$$

は、 $\Delta G = 20k_B T$ の時には約 80% で、 $\Delta G \rightarrow \infty$ に対してなだらかに 1 に近づく (図 2)。

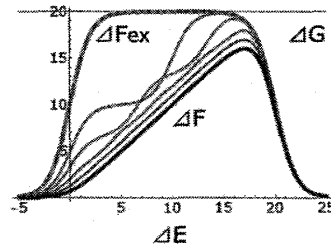


図 1: 自由エネルギー伝達量の ΔE 依存性

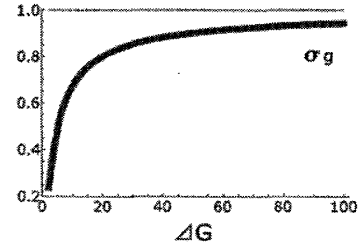


図 2: 効率 σ_g の ΔG 依存性

消費分子数も考慮に入れた、正しい自由エネルギー伝達効率は、

$$\sigma_f \equiv \frac{\Delta F}{\Delta F_{ex}} = \frac{D(q||p)}{D(q||p) + D(p||q)}, \quad (3)$$

であるが、 ΔG を固定するとこれは ΔE について単調で、大きい ΔE に対して上限 $1 - k_B T / \Delta G$ に向かう。 $\Delta F / \Delta G < \sigma_f$ より、強い不等式として

$$\sigma_g < \sigma_f < 1 - \frac{k_B T}{\Delta G}, \quad (4)$$

が得られる。 $\Delta G \rightarrow \infty$ では、 σ_g 、 σ_f は 1 に達しうる。しかし、生体内のように有限の ΔG がやり取りされる環境では、有意な上限が存在することになる。

自律型化学エンジンである分子モーターのみならず、代謝系の多段反応や、シグナル伝達系のカスケード反応などに、これらの効率を最大化するための設計原理が働いている可能性もある。

²多くの生体反応で実現されているように、真の平衡に達するタイムスケールに比べ、この共役反応が十分早い場合を考えている。